

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): HIROKANE, et al.
Serial No.: Not yet assigned
Filed: September 11, 2003
Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER RESINS
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 11, 2003

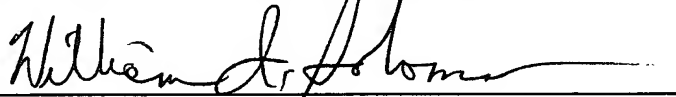
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-277504, filed September 24, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-277504

[ST.10/C]:

[JP 2002-277504]

出 願 人

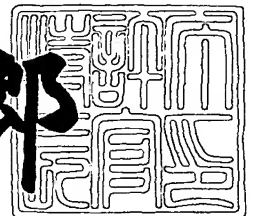
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 7月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052806

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-329

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 広兼 岳志

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 池田 剛志

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 桑原 章二郎

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

 【氏名】 川嶋 孝正

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂の製造方法

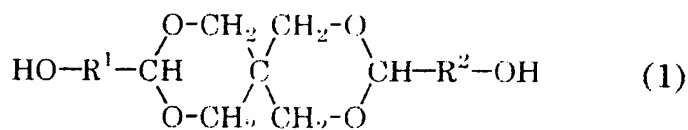
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸構成単位と少なくとも環状アセタール骨格を有するジオール単位を含むジオール構成単位とからなるポリエステル樹脂の製造方法であって、少なくとも環状アセタール骨格を有するジオール（イ）とジカルボン酸のジオールエステル（ロ）とを反応させて、主にオリゴマーを製造するオリゴマー化工程（工程 1）と、次いで行われる、主にオリゴマーを高分子量化する工程（工程 2）とを含み、工程 1 の反応系において、全ジカルボン酸成分（未反応ジカルボン酸、及びジカルボン酸のジオールエステル（ロ）を含む。以下同じ）のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）のうちカルボキシル基（ b モル）として存在する割合（ $b/2a$ ）が 0.07 以下であり、かつ当該比（ $b/2a$ ）と、反応系に供給した環状アセタール骨格を有するジオールの水酸基残基（ $2c$ モル）と全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）とのモル比（ c/a ）との積が下記の式（I）を満たすことを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

$$(b/2a) \times (c/a) < 0.006 \quad (I)$$

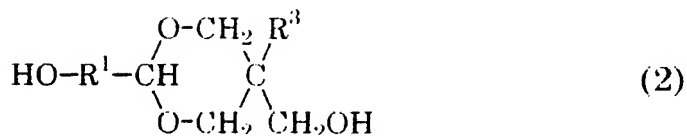
【請求項 2】 環状アセタール骨格を有するジオール単位が、一般式（1）又は（2）で表されるジオールに由来するジオール単位である請求項 1 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【化 1】



（式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、炭素数が $1 \sim 10$ の脂肪族基、炭素数が $3 \sim 10$ の脂環式基、及び炭素数が $6 \sim 10$ の芳香族基からなる群から選ばれる有機基を表す。）

【化 2】



(式中、 R^1 は前記と同様であり、 R^3 は炭素数が1～10の脂肪族基、炭素数が3～10の脂環式基、及び炭素数が6～10の芳香族基からなる群から選ばれる有機基を表す。)

【請求項3】 環状アセタール骨格を有するジオール単位が、3，9-ビス（1，1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンまたは、5-メチロール-5-エチル-2-（1，1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）1，3-ジオキサンであることを特徴とする請求項2に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項4】 ジオール単位中の環状アセタール骨格を有するジオール単位が5～60モル%である請求項1に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項5】 工程1においてジカルボン酸のジオールエステル（ロ）として、反応系に存在する全ジカルボン酸成分に対して環状アセタール骨格を有するジオール（イ）以外のジオール（ハ）を1.01～10倍モル量使用して、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基の93モル%以上を当該ジオールでエステル化したものを使用することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項6】 工程1においてジカルボン酸のジオールエステル（ロ）として、反応系に存在する全ジカルボン酸成分に対して環状アセタール骨格を有するジオール（イ）以外のジオール（ハ）を1.01～10倍モル量使用して、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基の93モル%以上を当該ジオールでエステル化した後に、全ジカルボン酸成分に対して0.002～0.2倍モル量のオルトギ酸トリエステル及び／又は炭酸ジエステルを使用して、当該カルボキシル基のエステル化率を更に0.1～7モル%向上させたものを使用することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 7】 工程 1 において、ジカルボン酸のジオールエステルとして、平均重合度が 15～200 のポリエステルを、平均重合度が 15 未満になるまで環状アセタール骨格を有するジオール（イ）以外のジオール（ハ）で解重合したものをを用いることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 8】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項 7 項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 9】 工程 1 において、ジカルボン酸のジオールエステルとして、ジカルボン酸ジアルキルエステルを、環状アセタール骨格を有するジオール（イ）以外のジオール（ハ）でエステル交換したものをを用いることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 10】 ジカルボン酸ジアルキルエステルがテレフタル酸ジメチルである請求項 9 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 11】 ポリエステル樹脂が成形材料用ポリエステル樹脂である請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジカルボン酸構成単位と少なくとも環状アセタール骨格を有するジオール単位とを含むジオール構成単位とからなるポリエステル樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」ということがある）は透明性、機械的性能、溶融安定性、耐溶剤性、保香性、リサイクル性等に優れるという特長を有し、フィルム、シート、中空容器等に広く利用されている。しかしながら耐熱性は必ずしも良好でないため、共重合による改質が広く行われている。

一方、一般に環状アセタール骨格を有する化合物によってポリマーを改質すると環状アセタールの剛直な骨格やアセタール結合に由来して耐熱性や接着性、難

燃性等が向上することが知られている。

例えば、特許文献 1 では、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンで変性された PET は、ガラス転移点が高く耐熱性に優れるとの記載がなされている。また、例えば、特許文献 2 では、テレフタル酸と 1, 4-ブタンジオール、環状アセタール骨格を有するグリコールからなる透明性及び耐熱性に優れた共重合ポリエステル容器及びその製造方法が開示されている。例えば、特許文献 3 では、耐熱性及び透明性に優れたポリエステルとして実施例中に環状アセタール骨格を有するジオールを用いたポリエステルの挙げてある。

【0003】

また、アセタール結合に由来した接着性を利用した例としては、例えば、特許文献 4、特許文献 5、特許文献 6、及び特許文献 7 で環状アセタール骨格を有するジオールやジカルボン酸を用いたポリエステル系の接着剤、接着性組成物やコーティング剤が開示されている。

その他にも環状アセタール骨格を有するジカルボン酸やジオールを用いたポリエステルとして例えば、ポリエステル収縮差混織糸（例えば、特許文献 8）、改質ポリエステルフィルム（例えば、特許文献 9）、生分解性ポリエステル（例えば、特許文献 10）、静電荷現像用トナー（例えば、特許文献 11）、難燃性樹脂組成物（例えば、特許文献 12）等が開示されている。

【0004】

ところで、ポリエステル樹脂の製造方法としては、一般に、ジカルボン酸を過剰量のジオールでエステルに転化してジカルボン酸のジオールエステルとし、このジカルボン酸のジオールエステルを減圧下で重縮合してポリマーとする直接エステル化法と、ジカルボン酸エステルと過剰量のジオールをエステル交換してジカルボン酸のジオールエステルとし、このジカルボン酸のジオールエステルを減圧下で重縮合してポリマーとするエステル交換法が用いられている。PET においては、テレフタル酸ジメチルに対してテレフタル酸のほうが安価なことなどから、直接エステル化法はエステル交換法に対して工業的に有利な製造方法であると言える。更に、ジカルボン酸のジオールエステル製造時の副成物がアルコール

ではなく水であることから、直接エステル化法はエステル交換法に対して環境への負荷のより小さい製造方法であると言える。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、通常の直接エステル化法にて、環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステル樹脂の製造を行うと、反応系内に存在するカルボキシル基により環状アセタール骨格が開環し、得られたポリマーは著しく分子量分布が広がったり、ゲル状であることがあり、機械的性能などがエステル交換法にて製造した同じ構成のポリマーとかけ離れているといった問題が生じた。

また、先に挙げた特許公報においては、特許文献 8 のみが直接エステル化法について記載しているが、製造条件及びジカルボン酸による環状アセタール骨格の開環についての具体的な開示はされていない。

【 0 0 0 6 】

一方、近年、PET のリサイクル、特にケミカルリサイクルが注目され、数多くのケミカルリサイクル方法が提案されている（例えば、特許文献 1 3、特許文献 1 4、特許文献 1 5）。

【 0 0 0 7 】

PET からケミカルリサイクルにより回収されたビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート（以下BHETと略すことがある）をポリエステル樹脂の原料として使用することは、環境への負荷が小さい製造方法であるばかりでなく、BHETの製造工程を必要としないため、工業的にも有利である。さらに、BHETはジカルボン酸由来の酸末端が実質的に無いため、環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステルの原料として好適である。しかしながら、先に挙げたいずれの公報にも、重縮合物を解重合して得られたジカルボン酸のジオールエステルを原料として、環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステルの製造する方法は開示されていない。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

米国特許第 2, 9 4 5, 0 0 8 号明細書（カラム 8、実施例 1 0）

【特許文献 2】

特許第 2971942 号公報 (5 ページ)

【特許文献 3】

特許第 1979830 号公報 (9 ページ、実施例 7)

【特許文献 4】

特許第 1843892 号公報 (2 ページ)

【特許文献 5】

特許第 1855226 号公報 (4 ページ、実施例 1)

【特許文献 6】

特許第 1902128 号公報 (4 ページ、実施例 1)

【特許文献 7】

特開平 4-88078 号公報 (3 ページ、実施例 1)

【特許文献 8】

特開平 3-130425 号公報 (4 ページ、実施例 1)

【特許文献 9】

特開平 8-104742 号公報 (6 ページ、実施例 10)

【特許文献 10】

特開平 9-40762 号公報 (5 ページ、実施例 2)

【特許文献 11】

特許第 1652382 号公報 (5 ページ、合成例 1)

【特許文献 12】

特開 2000-344939 号公報 (16 ページ、製造例 1)

【特許文献 13】

特開 2002-60543 号公報 (2 ページ)

【特許文献 14】

特開 2002-60369 号公報 (2 ページ)

【特許文献 15】

特開 2002-167469 号公報 (2 ページ)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は前記の如き状況に鑑み、ジカルボン酸構成単位と少なくとも環状アセタール骨格を有するジオールを含むジオール構成単位とを有するポリエステル樹脂を製造する際に、ジカルボン酸のカルボキシル基による環状アセタール骨格の開環を起こすことなく、工業的に有利な製造方法で、当該ポリエステル樹脂を安定的に製造する方法を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、ジカルボン酸構成単位と少なくとも環状アセタール骨格を有するジオールとを含むジオール構成単位とからなるポリエステル樹脂を製造する際に、

少なくとも環状アセタール骨格を有するジオール（イ）とジカルボン酸のジオールエステル（ロ）とを反応させて、主にオリゴマーを製造するオリゴマー化工程（工程 1）で、全ジカルボン酸成分（未反応ジカルボン酸、及びジカルボン酸のジオールエステル（ロ）を含む。）のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）のうちカルボキシル基（ b モル）として存在する割合（ $b/2a$ ）を一定値以下とし、且つ、当該比（ $b/2a$ ）と、反応系に供給した環状アセタール骨格を有するジオールの水酸基残基（ $2c$ モル）と全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）とのモル比（ c/a ）との積を一定値以下としてオリゴマーを製造した後、このオリゴマーを高分子量化することで分子量分布が著しく大きくなったり、ゲル化したりすることなく、安定して機械的性能の優れたポリエステル樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本願発明は、ジカルボン酸構成単位と少なくとも環状アセタール骨格を有するジオール単位を含むジオール構成単位とからなるポリエステル樹脂の製造方法であって、少なくとも環状アセタール骨格を有するジオール（イ）とジカルボン酸のジオールエステル（ロ）とを反応させて、主にオリゴマーを製造するオリゴマー化工程（工程 1）と、次いで行われる、主にオリゴマーを高分子量化する工程（工程 2）とを含み、工程 1 の反応系において、全ジカルボン酸成分（未反応ジカルボン酸、及びジカルボン酸のジオールエステル（ロ）を含む。以

下同じ)のカルボキシル基残基(2 a モル)のうちカルボキシル基(b モル)として存在する割合($b/2a$)が0.07以下であり、かつ当該比($b/2a$)と、反応系に供給した環状アセタール骨格を有するジオールの水酸基残基(2 c モル)と全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基(2 a モル)とのモル比(c/a)との積が下記の式(I)を満たすことを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法に関する発明である。

$$(b/2a) \times (c/a) < 0.006 \quad (I)$$

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の製造方法について詳細に説明する。本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、主にオリゴマーを製造する工程1において、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基(2 a モル)のうちカルボキシル基(b モル)として存在する割合($b/2a$)が0.07以下であり、かつ当該比($b/2a$)と、反応系に供給した環状アセタール骨格を有するジオール(2 c モル)と全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基(2 a モル)とのモル比(c/a)との積が下記の式(I)を満たす条件下でオリゴマーを得、次いでオリゴマーを高分子量化する工程からなるものであり、ポリエステル樹脂の製造に用いられる従来既知の製造装置をそのまま用いることができる。

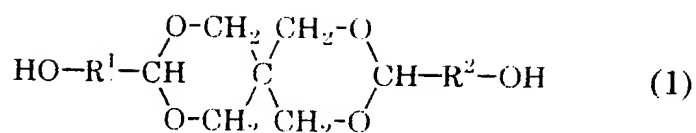
$$(b/2a) \times (c/a) < 0.006 \quad (I)$$

【0013】

本発明で用いられる環状アセタール骨格を有するジオールは特に限定されるものではないが、一般式(1)又は(2)で表される化合物を挙げることができる。これらの具体例として3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、5-メチロール-5-エチル-2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)1,3-ジオキサン等が例示できる。

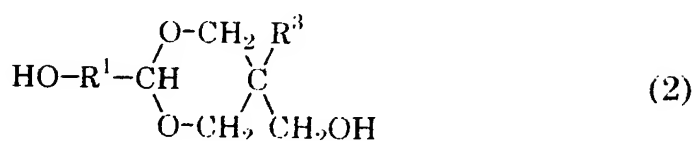
【0014】

【化 3】



【0015】

【化 4】



【0016】

一般式(1)と(2)において、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、炭素数が1～10の脂肪族基、炭素数が3～10の脂環式基、及び炭素数が6～10の芳香族基からなる群から選ばれる有機基、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基又はこれらの構造異性体、例えば、イソプロピレン基、イソブチレン基を表す。 R^3 は炭素数が1～10の脂肪族基、炭素数が3～10の脂環式基、及び炭素数が6～10の芳香族基からなる群から選ばれる有機基、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はこれらの構造異性体、例えば、イソプロピル基、イソブチル基を示す。

ジオール単位中の環状アセタール骨格を有するジオール単位が5～60モル%であるポリエステル樹脂が耐熱性、透明性、成形性に優れる。

【0017】

本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基(2aモル)のうちカルボキシル基(bモル)として存在する割合($b/2a$)が0.07以下であるジカルボン酸のジオールエステル(ロ)を製造する方法には特に制限はないが、例えば、以下の製造方法(A)から(C)の方法が挙げられる。製造方法(A)はジカルボン酸とジオール(ハ)を反応させ、ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率が93モル%を超えるまでエステ

ル化反応を進行させる方法である。カルボキシル基の反応転化率が93モル%を越えるまで反応させることで、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基(2aモル)のうちカルボキシル基(bモル)として存在する割合($b/2a$)を0.07以下とすることができる。

【0018】

製造方法(A)で用いることができるジオールとしては、特に制限はされないが、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテル化合物類、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2,7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラリンジメタノール、ノルボルネンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロドデカンジメタノール等の脂環式ジオール類、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール(ビスフェノールZ)、4,4'-スルホニルビスフェノール(ビスフェノールS)等ビスフェノール類及びビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、ヒドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルベンゾフェノン等の芳香族ジヒドロキシ化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物等が例示できる。本発明のポリエステル樹脂の機械的性能、経済性等の面から特にエチレングリコールが好ましい。例示したジオールは単独で使用することもできるし、複数を併用することもできる。

【0019】

製造方法(A)で用いることができるジカルボン酸としては、特に制限はされ

ないが、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が例示できる。本発明のポリエステル樹脂の機械的性能の面から芳香族ジカルボン酸が好ましく、特にテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。例示したジカルボン酸は単独で使用することもできるし、複数を併用することもできる。

更に、本発明の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類やトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコールや安息香酸、プロピオン酸、酪酸等のモノカルボン酸を用いることもできる。

【0020】

製造方法(A)ではジカルボン酸に対して、1.01~10倍モル量の過剰量の環状アセタール骨格を有するジオール以外のジオール(ハ)を反応させる。環状アセタール骨格を有するジオール以外のジオールの量を上記割合とすることで、効率的にジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率を上げることができる。製造方法(A)における反応物の温度は、好ましくは80~260℃、より好ましくは100~255℃である。製造方法(A)では反応系の圧力は好ましくは40kPa以上である。反応系の圧力を上記範囲とすることで生成する水を効率的に系外へ除去することができ、ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率を効率的に上げる効果が期待ができる。また、ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率を効率的に上げるには、反応系に窒素などの不活性ガスを流したりすることも有効である。

【0021】

更に、ジカルボン酸の反応転化率が93モル%以上となった後、ジカルボン酸

のモル数に対し 0.002～0.2 倍モル量のオルトギ酸トリエステル及び／又は炭酸ジエステルを添加する事でジカルボン酸のジオールエステルのカルボキシル基濃度をより低下させることができる。オルトギ酸トリエステル及び／又は炭酸ジエステルを上記割合添加することでジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率を更に 0.1 ないし 7 モル% 向上させることが出来る。オルトギ酸トリエステルとしては、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチルなどが挙げられるが、オルトギ酸トリメチルが好ましい。また、炭酸ジエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルなどが挙げられるが、炭酸ジメチルが好ましい。

【 0 0 2 2 】

製造方法 (A) は無触媒で反応を行っても良いし、ジカルボン酸に対して 0.0001～5 モル% の触媒を用いても良い。触媒は従来既知のものを用いることができ特に限定されるものではないが、例えばナトリウム、マグネシウムのアルコキサイド、亜鉛、鉛、セリウム、カドミウム、マンガン、コバルト、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ニッケル、マグネシウム、バナジウム、アルミニウム、チタニウム、ゲルマニウム、アンチモン、スズ等の脂肪酸塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物、金属マグネシウムなどが挙げられる。これらは単独で用いることもできるし、複数のものを同時に用いることもできる。

【 0 0 2 3 】

製造方法 (B) はジカルボン酸とジオールとの重縮合物を環状アセタール骨格を有するジオール以外のジオールで解重合する方法である。当該重縮合物を構成するジオール単位は製造方法 (A) で例示したものに加え、環状アセタール骨格を有するジオールを含んでいても良く、当該ジオールとしては特に限定されるものではないが、3, 9-ビス (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、5-メチロール-5-エチル-2- (1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル) 1, 3-ジオキサン等が例示できる。当該重縮合物を構成するジカルボン酸単位は製造方法 (A) で例示したものが挙げられる。当該重縮合物として、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートや、イソ

フタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノール、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、5-メチロール-5-エチル-2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)1,3-ジオキサンで共重合したポリエチレンテレフタレートなどを例示することが出来る。当該重縮合物の主たる成分の重合度は15以上200未満であり、解重合により得られたオリゴマーの主たる成分の重合度は15未満である。

【0024】

製造方法(B)は上記したジカルボン酸構成単位とジオール構成単位からなる重縮合物に、重縮合物中のジカルボン酸成分の1.01~10倍モル量のジオールを加えて行う。反応物の温度は80~300℃で行うことが好ましく、圧力については特に制限はないが100~1000kPaで行うことが好ましい。製造方法(B)における解重合反応は、常圧、225℃の条件下での反応液が均一となるまで行うのが好ましい。

【0025】

製造方法(B)は無触媒で反応を行っても良いが、ジカルボン酸に対して0.0001~5モル%の触媒を用いても良い。触媒は製造方法(A)で例示したものをを用いることができる。これらは単独で用いることもできるし、複数のものを同時に用いることもできる。

【0026】

製造方法(C)はジカルボン酸ジアルキルエステルとジオールとをエステル交換する方法である。製造方法(C)では、ジカルボン酸のジアルキルエステル、例えば、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、ドデカンジカルボン酸ジメチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル、デカンジカルボン酸ジメチル、ノルボルナンジカルボン酸ジメチル、トリシクロデカンジカルボン酸ジメチル、ペンタシクロドデカンジカルボン酸ジメチル等の脂肪族ジカルボン酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、2-メチルテレフタル酸ジメチル、1,4-ナフタレ

ンジカルボン酸ジメチル、1, 5-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2, 7-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、ビフェニルジカルボン酸ジメチル、テトラリンジカルボン酸ジメチルを使用することが出来る。ポリエステル樹脂の機械的性能、経済性の面から、テレフタル酸ジメチルがもっとも好ましい。

製造方法 (C) では製造方法 (B) で用いることのできるジオールを用いることができる。製造方法 (C) はジカルボン酸成分中のカルボキシル基残基の反応率が 85 モル%以上、好ましくは 88 モル%以上、より好ましくは 90 モル%以上となるまで反応を行う。製造方法 (C) におけるジカルボン酸成分に対するジオール成分の使用モル比は 1.01 ~ 1.0 である。製造方法 (C) の反応における反応物の温度は、好ましくは 80 ~ 235℃、より好ましくは 100 ~ 230℃であり、反応系の圧力は、特に制限はないが 40 kPa 以上 600 kPa 以下が好ましい。製造方法 (C) ではジカルボン酸に対して 0.0001 ~ 5 モル%の、製造方法 (A) で例示した触媒を用いる事ができる。これらの触媒は単独で用いることもできるし、複数のものを同時に用いることもできる。

【0027】

ジカルボン酸のジオールエステルとして、製造方法 (A) で製造したもの (AP)、製造方法 (B) で製造したもの (BP)、製造方法 (C) で製造したもの (CP) を、混合物中の全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基 (2a モル) のうちカルボキシル基 (b モル) として存在する割合 ($b/2a$) が 0.07 以下となるように任意の割合で混合して用いることもできる。

【0028】

工程 1 の反応系において、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基 (2a モル) のうちカルボキシル基 (b モル) として存在する割合 ($b/2a$) が 0.07 を超えると、カルボキシル基と環状アセタール骨格を有するジオールとの副反応が起こり、その後の重縮合反応において、ポリマーのゲル化、機械的性能の低下などを引き起こすことがあり好ましくない。全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基 (2a モル) のうちカルボキシル基 (b モル) として存在する割合 ($b/2a$) は好ましくは 0.06 以下、更に好ましくは 0.05 以下である。

また、反応系に供給した環状アセタール骨格を有するジオールの水酸基残基（ $2c$ モル）と全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）とのモル比（ c/a ）が大きくなると、カルボキシル基と環状アセタール骨格を有するジオールとの反応頻度が増えるため、前記（ $b/2a$ ）が 0.07 以下でもポリマーのゲル化、機械的性能の低下が起こることがある。すなわち、ポリマーのゲル化、機械的性能の低下を抑制するためには、更に全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）のうちカルボキシル基（ b モル）として存在する割合（ $b/2a$ ）と、反応系に供給した環状アセタール骨格を有するジオールの水酸基残基（ $2c$ モル）と全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）とのモル比（ c/a ）との積が下記の式（I）を満たす必要がある。

$$(b/2a) \times (c/a) < 0.006 \quad (I)$$

上記（ $b/2a$ ）と（ c/a ）との積は好ましくは 0.005 以下、更に好ましくは 0.004 以下である。

【0029】

本発明のポリエステル樹脂の製造方法の工程 1 は、上記の製造方法（A）、（B）、（C）で製造したジカルボン酸のジオールエステル（イ）と環状アセタール骨格を有するジオール（ロ）とを反応させ、主にジカルボン酸のジオールエステルと環状アセタール骨格を有するジオールとのエステル交換反応によりジカルボン酸、ジカルボン酸のジオールエステルを構成していたジオール、環状アセタール骨格を有するジオールからなるオリゴマーを製造する工程である。

【0030】

工程 1 は最終的にジカルボン酸成分とジオール成分のモル比が、 $1:1.8$ 以下となるまで行うことが好ましい。当該工程を行うことで、所望の環状アセタール骨格を有するジオールの共重合率を有するポリエステル樹脂を得ることができる。工程 1 における反応系の圧力は特に制限はないが 40 kPa 以上で行うのが好ましく、反応物についても特に制限はないが温度は 240°C 未満が好ましく、特に好ましくは $80 \sim 235^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $100 \sim 230^\circ\text{C}$ である。工程 1 を上記条件下で行うことで、ジカルボン酸のジオールエステルを構成していたジオールが反応系外に留去されやすくなり、速やかにジカルボン酸成分とジオー

ル成分のモル比を 1 : 1. 8 以下とすることができる。

【 0 0 3 1 】

工程 1 では製造方法 (A) で例示した触媒をジカルボン酸に対して 0. 0 0 0 1 ~ 5 モル%用いる事ができる。これらは単独で用いることもできるし、複数のものを同時に用いることもできる。

【 0 0 3 2 】

工程 2 は、工程 1 で製造したオリゴマーを減圧下で重縮合して高分子量化する工程である。工程 2 では、反応系の圧力は徐々に下げられ、最終的には 0. 1 ~ 1 0 0 P a 程度まで下げることが好ましい。重縮合反応における最終的な圧力が 1 0 0 P a 以上であると、エステル交換反応の反応速度を十分に大きくすることができないことがあり好ましくない。重縮合反応における反応物の温度は徐々に上げられ、好ましくは 1 9 0 ~ 3 0 0 ℃ の間で行われる。重縮合反応における反応系の温度を 3 0 0 ℃ 以上とすると反応物の熱分解などの好ましくない副反応が起こるおそれがあり好ましくない。

【 0 0 3 3 】

工程 2 では製造方法 (A) で例示した触媒をジカルボン酸に対して 0. 0 0 0 1 ~ 5 モル%用いる事ができる。これらは単独で用いることもできるし、複数のものを同時に用いることもできる。

【 0 0 3 4 】

本発明のポリエステル樹脂の製造方法では、エーテル化防止剤、熱安定剤の各種安定剤、重合調整剤等も従来既知のものを用いることができる。エーテル化防止剤としてアミン化合物等を、また熱安定剤としてリン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸等を挙げることができる。その他光安定剤、耐電防止剤、滑剤、酸化防止剤、離型剤等を加えても良い。

【 0 0 3 5 】

本発明のポリエステル樹脂の製造方法で製造されたポリエステル樹脂は分子量分布が 2. 5 ~ 1 2. 0 であり、射出成形、押し出し成形に好適に用いることが出来る。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。なお、樹脂の評価方法は、次の通りである。

【0037】

〔樹脂の評価〕

(1) 全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基中のカルボキシル基の割合 ($b/2a$)

ジカルボン酸のジオールエステルをテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、5% フェノールフタレインのエタノール溶液を指示薬とし、0.1 N 水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。

(2) ポリエステル樹脂の分子量分布

ポリエステル樹脂の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定し、標準ポリスチレンで検量した。GPC は東ソー (株) 製、カラム TSK GMHHR-L を 2 本、TSK G5000HR を 1 本接続した東ソー (株) 製、TOSOH 8020 を用い、カラム温度 40℃ で測定した。溶離液はクロロホルムを 1.0 ml/min の流速で流し、UV 検出器で測定した。

(3) 環状アセタール骨格を有するジオールと全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基とのモル比 (c/a)

ポリエステル樹脂中の環状アセタール骨格を有するジオールの共重合率は、¹H-NMR 測定にて算出した。測定装置は日本電子 (株) 製、NM-AL400 で 400 MHz で測定した。溶媒には重クロロホルムを用いた。

【0038】

実施例 1、2、比較例 1、2

表 1、4 に記載のジカルボン酸、ジオールを所定量、及びジカルボン酸 100 モルに対し酢酸マンガ四水和物 0.03 モルを添加し、常圧、窒素雰囲気下で昇温を開始した。反応系内を徐々に加圧していき、0.4 MPa とした。反応物の温度が 230~240℃ に達すると水が生成しはじめた。水を主成分とする留

出物を留出させながらエステル化反応を行った。エステル化反応が始まってから 2 ～ 5 時間で水の留出量から算出したジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率が表 1、4 に示す値となり、ジカルボン酸のジオールエステルを得た（製造方法（A））。また、このジオールエステルの全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基中のカルボキシル基の割合（ $b/2a$ ）は表 1、4 に示す値であった。ジカルボン酸のジオールエステルに表 1、4 に記載の量の環状アセタール骨格を有するジオールと、ジカルボン酸 1 0 0 モルに対し、酸化アンチモン(III) 0. 0 1 モルとリン酸トリメチル 0. 0 6 モルを加えて 4 0 k P a まで徐々に減圧し、2 2 5 °C で反応させた。ジカルボン酸成分とジオール成分のモル比が 1 : 1. 5 となるまでエチレングリコールを留去した（工程 1）。減圧と昇温を徐々に行い、最終的に 0. 1 k P a、2 7 0 °C で重合を行った。適度な溶融粘度になった時点で反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た（工程 2）。

本実施例等で得られたポリエステル樹脂の評価結果を表 1、4 に示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 3、4、比較例 3、4

表 1、4 に記載のジカルボン酸、ジオールを所定量、及びジカルボン酸 1 0 0 モルに対し酢酸マンガン四水和物 0. 0 3 モルを添加し、常圧、窒素雰囲気下で昇温を開始した。実施例 1、2 と同様に反応を進め、ジカルボン酸の反応転化率を 9 3 モル%とした。その後、表 1、4 に記載量のオルトギ酸トリメチルを添加した。ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率が表 1、4 に示す値となり、ジカルボン酸のジオールエステルを得た（製造方法（A））。また、このジオールエステルの全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基中のカルボキシル基の割合（ $b/2a$ ）は表 1、4 に示す値であった。その後、実施例 1、2 と同様にしてポリエステル樹脂を得た（工程 1、工程 2）。

本実施例等で得られたポリエステル樹脂の評価結果を表 1、4 に示す。

【 0 0 4 0 】

実施例 5、6

表 2 に記載のポリエチレンテレフタレート（日本ユニペット（株）製、R T 5 4 3 C）、エチレングリコールに、ジカルボン酸単位 1 0 0 モルに対し 0. 0 3

モルの酢酸マンガ四水和物を加え、窒素雰囲気下で 4 0 0 k P a、2 3 0℃で、6 時間反応させジカルボン酸のジオールエステルを得た（製造方法（B））。また、このジオールエステルの全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基中のカルボキシル基の割合（ $b/2a$ ）は表 2 に示す値であった。その後、実施例 1、2 と同様にしてポリエステル樹脂を得た（工程 1、工程 2）。本実施例等で得られたポリエステル樹脂の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

実施例 7、8

表 2 に記載のジカルボン酸ジアルキルエステル、ジオールを所定量、及びジカルボン酸成分 1 0 0 モルに対し酢酸マンガ四水和物 0. 0 3 モルを添加し、常圧、窒素雰囲気下で昇温を開始した。内温 1 5 0℃から 1 6 0℃でエステル交換反応の副生成物であるメタノールの留出が始まり、メタノールを留出した。2 0 0℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。ジカルボン酸成分中のカルボキシル基残基の反応率が表 2 に示す値となり、ジカルボン酸のジオールエステルを得た（製造方法（C））。また、このジオールエステルの全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基中のカルボキシル基の割合（ $b/2a$ ）は表 2 に示す値であった。その後、実施例 1、2 と同様にしてポリエステル樹脂を得た（工程 1、工程 2）。

本実施例等で得られたポリエステル樹脂の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

実施例 9 ～ 1 1、比較例 5 ～ 7

表 3、5 に記載のジカルボン酸、ジオールから実施例 1、2 と同様の方法でジカルボン酸のジオールエステル（A P）を得た（製造方法（A））。表 3、5 に記載のポリエチレンテレフタレート（日本ユニペット（株）製、R T 5 4 3 C）、エチレングリコールから実施例 7、8 と同様の方法でジカルボン酸のジオールエステル（B P）を得た（製造方法（B））。表 3、5 に記載のジカルボン酸ジエステル、ジオールから実施例 9、1 0 と同様の方法でジカルボン酸のジオールエステル（C P）を得た（製造方法（C））。これらのジオールエステルの全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基中のカルボキシル基の割合（ $b/2a$ ）は

それぞれ表 3、5 に示す値であった。

ジカルボン酸のジオールエステル (A P)、(B P)、(C P) の混合物と、表 3、5 に記載の量の環状アセタール骨格を有するジオールを実施例 1、2 と同様の方法で反応させ、ポリエステル樹脂を得た (工程 1、工程 2)。

本実施例等で得られたポリエステル樹脂の評価結果を表 3、5 に示す。

【 0 0 4 3 】

尚、表中、ポリエチレンテレフタレートを「P E T」と、テレフタル酸を「P T A」と、エチレングリコールを「E G」と、3，9－ビス（1，1－ジメチル－2－ヒドロキシエチル）2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5．5〕ウンデカンを「S P G」と、5－メチロール－5－エチル－2－（1，1－ジメチル－2－ヒドロキシエチル）－1，3－ジオキサンを「D O G」と略記する。

また、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基中のカルボキシル基の割合を（ $b/2a$ ）、環状アセタール骨格を有するジオールと全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基とのモル比を（ c/a ）と略記する。

【 0 0 4 4 】

表 1

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ジカルボン酸のジオールエステルの合成				
仕込量 (モル)				
P T A	2 8 . 3 8	2 6 . 5 6	2 3 . 5 3	2 1 . 1 3
E G	5 5 . 3 2	5 0 . 4 3	4 2 . 3 3	3 5 . 9 1
カルギン酸トリメチル	—	—	1 . 8 8	1 . 8 8
ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率 (モル%)				
	9 4	9 6	9 9	9 9
($b/2a$)	0 . 0 6	0 . 0 4	0 . 0 1	0 . 0 1

重縮合反応

ジカルボン酸のジオールエステル反応させたジオールの量 (モル)

SPG	1.42	2.66	4.70	6.33
(c/a)	0.05	0.10	0.20	0.30
(b/2a) × (c/a) × 100	0.27	0.35	0.12	0.18
ポリエステル樹脂の分子量分布				
	3.7	4.0	3.0	3.3

【0045】

表2

実施例番号	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ジカルボン酸のジオールエステルの合成				
仕込量 (モル)				
DMT	—	—	18.88	19.05
PET	22.78	17.60	—	—
EG	35.55	28.38	32.09	29.53
ジカルボン酸成分中のカルボキシル基残基の反応率 (モル%)				
	—	—	90	92
(b/2a)	0.00	0.00	0.00	0.00
重縮合反応				
ジカルボン酸のジオールエステルと反応させたジオールの量 (モル)				
SPG	—	7.92	5.66	—
DOG	6.83	—	—	8.57
(c/a)	0.30	0.45	0.30	0.45
(b/2a) × (c/a) × 100	0.01	0.01	0.01	0.01
ポリエステル樹脂の分子量分布				
	3.1	3.0	3.0	3.1

【0046】

表 3

実施例番号	実施例 9	実施例 1 0	実施例 1 1
ジカルボン酸のジオールエステル (A P) の合成			
仕込量 (モル) P T A	3. 5 2	0. 6 8	0. 8 8
EG	5. 9 9	1. 0 5	1. 5 0
ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率 (モル%)			
	9 4	9 6	9 5
(b / 2 a)	0. 0 6	0. 0 4	0. 0 5
ジカルボン酸のジオールエステル (B P) の合成			
仕込量 (モル) P E T	1 6. 9 2	7. 8 2	2 0. 2 4
EG	2. 9 9	1 2. 6 1	3 5. 8 2
(b / 2 a)	0. 0 0	0. 0 0	0. 0 0
ジカルボン酸のジオールエステル (C P) の合成			
仕込量 (モル) D M T	—	7. 3 8	—
EG	—	1 1. 4 5	—
ジカルボン酸成分中のカルボキシル基残基の反応率 (モル%)			
	—	9 1	—
(b / 2 a)	—	0. 0 0	—
ジカルボン酸のジオールエステル (A P) 、 (B P) 、 (C P) の混合物の b / 2 a			
	0. 0 1	0. 0 0	0. 0 0
重縮合反応			
ジカルボン酸のジオールエステルと反応させたジオールの量 (モル)			
S P G	6. 1 3	1 0. 9 7	—
D O G	—	—	6. 3 4
(c / a)	0. 3 0	0. 4 5	0. 3 0
(b / 2 a) × (c / a) × 1 0 0	0. 2 7	0. 1 5	0. 1 3
ポリエステル樹脂の分子量分布	3. 8	3. 3	3. 1

【0047】

表 4

比較例番号	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ジカルボン酸のジオールエステルの合成				
仕込量 (モル)				
PTA	28.38	26.56	23.53	21.13
EG	55.32	50.43	42.33	35.91
カルギン酸トリメチル	—	—	0.19	0.38
ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率 (モル%)				
	91	92	94	98
(b/2a)	0.09	0.08	0.06	0.03
重縮合反応				
ジカルボン酸のジオールエステル反応させたジオールの量 (モル)				
SPG	1.42	2.66	4.70	6.33
(c/a)	0.05	0.10	0.20	0.30
(b/2a) × (c/a) × 100	0.47	0.77	1.10	0.84
ポリエステル樹脂の分子量分布				
	(ゲル化)	(ゲル化)	(ゲル化)	(ゲル化)

【0048】

表 5

比較例番号	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ジカルボン酸のジオールエステル (AP) の合成			
仕込量 (モル) PTA			
	10.56	6.10	15.80
EG			
	17.98	9.46	26.87
ジカルボン酸中のカルボキシル基の反応転化率 (モル%)			
	94	95	95
(b/2a)	0.06	0.05	0.05

ジカルボン酸のジオールエステル (B P) の合成

仕込量 (モル) P E T	1 0 . 1 5	5 . 8 7	7 . 5 9
E G	1 7 . 9 6	9 . 4 6	1 3 . 4 3
(b / 2 a)	0 . 0 0	0 . 0 0	0 . 0 0

ジカルボン酸のジオールエステル (C P) の合成

仕込量 (モル) DMT	—	5 . 5 4	—
E G	—	8 . 5 9	—

ジカルボン酸成分中のカルボキシル基残基の反応率 (モル%)

	—	9 1	—
(b / 2 a)	—	0 . 0 0	—

ジカルボン酸のジオールエステル (A P) 、 (B P) 、 (C P) の混合物の b / 2 a

	0 . 0 3	0 . 0 2	0 . 0 3
--	---------	---------	---------

重縮合反応

ジカルボン酸のジオールエステルと反応させたジオールの量 (モル)

S P G	6 . 2 1	7 . 8 8	—
D O G	—	—	7 . 0 2

(c / a)	0 . 3 0	0 . 4 5	0 . 3 0
(b / 2 a) × (c / a) × 1 0 0	0 . 8 1	0 . 8 8	0 . 9 0

ポリエステル樹脂の分子量分布 (ゲル化) (ゲル化) (ゲル化)

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、少なくともジカルボン酸成分、環状アセタール骨格を有するジオール成分から構成されるポリエステル樹脂を製造する際に、ジカルボン酸のカルボキシル基による環状アセタール骨格の開環を起こすことなく、工業的に有利であり、環境への負荷の小さい直接エステル化法や、リサイクル樹脂を用いた方法で安定に、所望の性状のポリエステル樹脂を製造することが可能となり、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環状アセタール骨格を有するジオール構成単位とを有するポリエステル樹脂を製造する際に、ジカルボン酸のカルボキシル基による環状アセタール骨格の開環を起こすことなく、工業的に有利にポリエステル樹脂を製造する方法を提供する。

【解決手段】 環状アセタール骨格を有するジオール構成単位を含むポリエステル樹脂の製造方法であって、少なくとも環状アセタール骨格を有するジオールとジカルボン酸のジオールエステルとを反応させて、主にオリゴマーを製造するオリゴマー化工程と、次いで行われる、主にオリゴマーを高分子量化する工程とを含み、オリゴマー化工程において、全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）のうちカルボキシル基（ b モル）として存在する割合（ $b/2a$ ）が一定値以下であり、かつ当該比（ $b/2a$ ）と、反応系に供給した環状アセタール骨格を有するジオールの水酸基残基（ $2c$ モル）と全ジカルボン酸成分のカルボキシル基残基（ $2a$ モル）とのモル比（ c/a ）との積が一定値以下であるポリエステル樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-277504
受付番号	50201423929
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 9月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月24日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社